

UHPLC-MS/MS PER L'ANÀLISI DE COLORANTS EN OLIS D'OLIVA ADULTERATS

Ane Arrizabalaga⁽¹⁾, Pilar Rodríguez⁽²⁾, Mireia Medina⁽²⁾, E. Moyano⁽¹⁾

(1) Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica, Universitat de Barcelona
Av. Diagonal 645, 08028 Barcelona.

(2) Laboratori Agroalimentari, Generalitat de Catalunya
Vilassar de Mar s/n, 08348 Cambrils, Espanya
e-mail: ane.arrizabalaga7@gmail.com



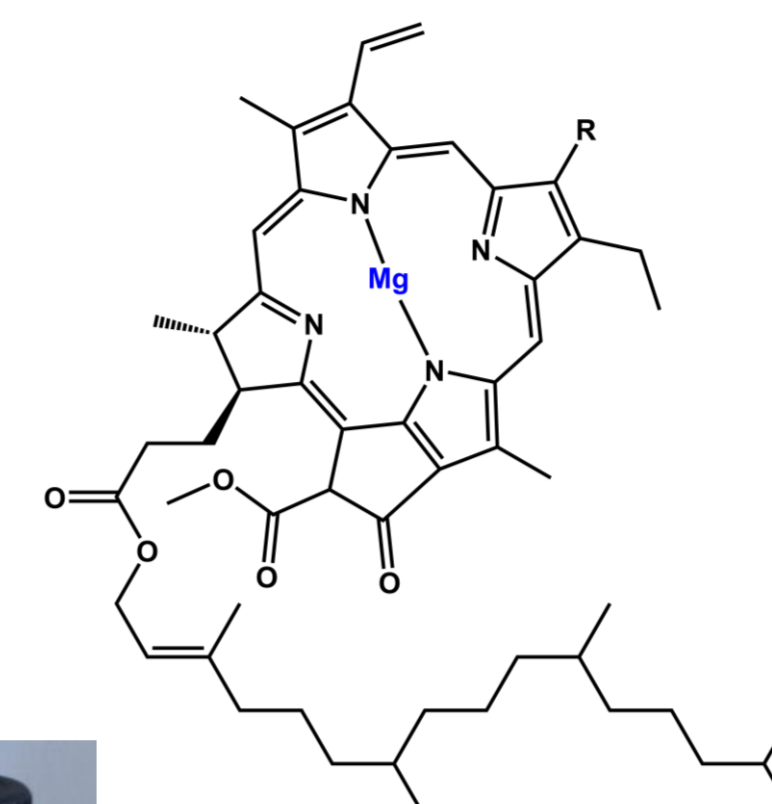
INTRODUCCIÓ

L'oli d'oliva és un dels productes més consumits de la dieta mediterrània amb un color verdós característic. Quan aquests olis són refinats, tendeixen a una coloració més groga producte de la degradació de les clorofil·les a feofitines per la pèrdua del magnesi de l'anell porfirina. Darrerament, s'ha detectat l'ús d'additius alimentaris (com ara l'addició d'alguns complexos de metalls) amb l'objectiu de recuperar la coloració de l'oli original, fent-lo més atractiu pel consumidor [1]. Tot i que alguns d'aquests additius, com ara el pigment Cu-Clorofil·la (E141i), estan permesos a la Unió Europea (EU), el seu ús en olis d'oliva està totalment prohibit.

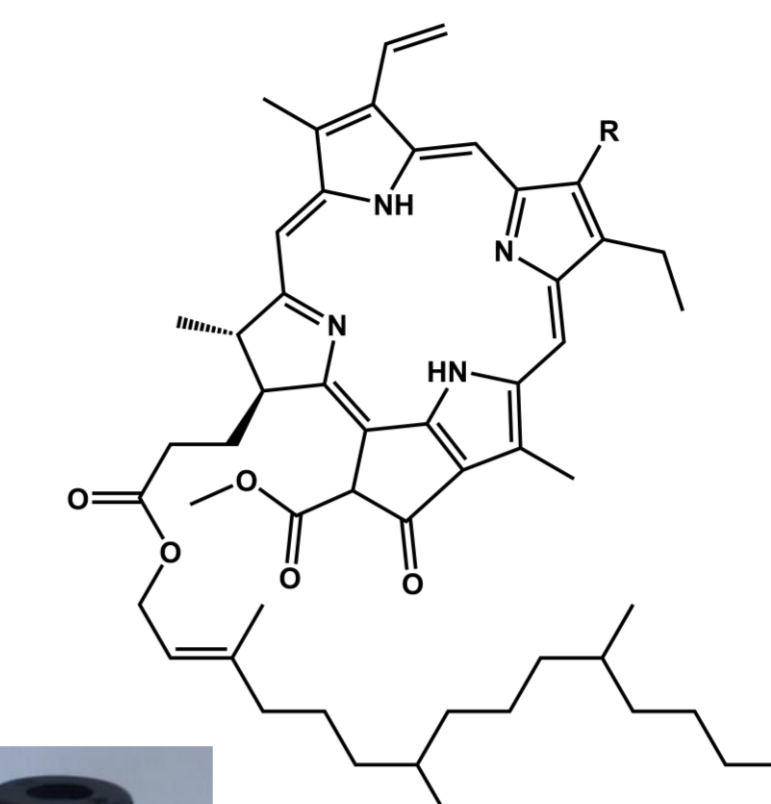
En aquest treball s'ha desenvolupat un mètode de cromatografia de líquids d'ultra elevada eficàcia acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem (UHPLC-MS/MS) per a l'anàlisi de pigments additius prohibits en olis d'oliva.

ANÀLITS

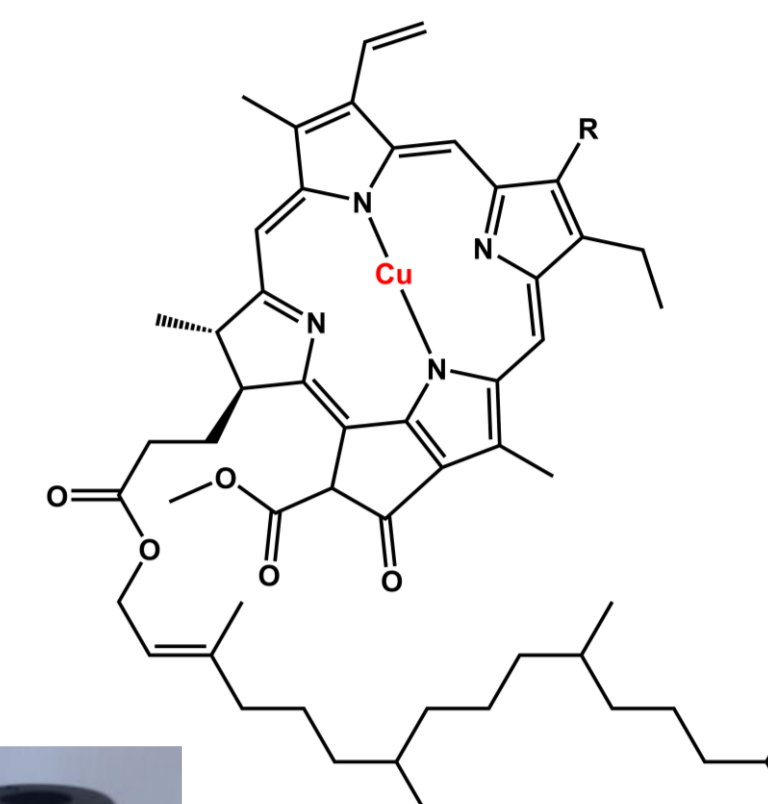
	R
a	CH ₃
b	CHO



Clorofil·la a
C₅₅H₇₂MgN₄O₅
Clorofil·la b
C₅₅H₇₀MgN₄O₆

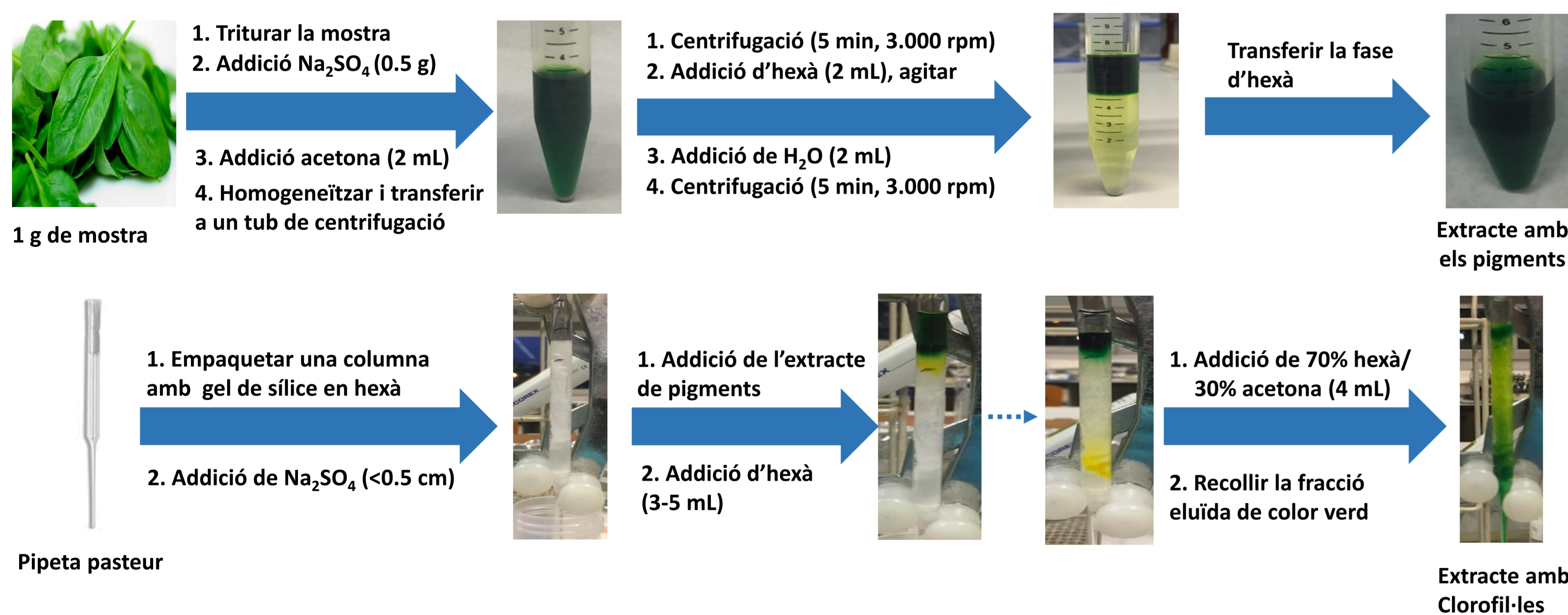


Feofitina a
C₅₅H₇₄N₄O₅
Feofitina b
C₅₅H₇₂N₄O₆



Cu-Clorofil·la a
C₅₅H₇₂CuN₄O₅
Cu-Clorofil·la b
C₅₅H₇₀CuN₄O₆

OBTENCIÓ D'ESTÀNDARDS A PARTIR D'ESPINACS



INSTRUMENTACIÓ

CROMATOGRAFIA DE LÍQUIDS

UHPLC Accela (Thermo Fisher Scientific)

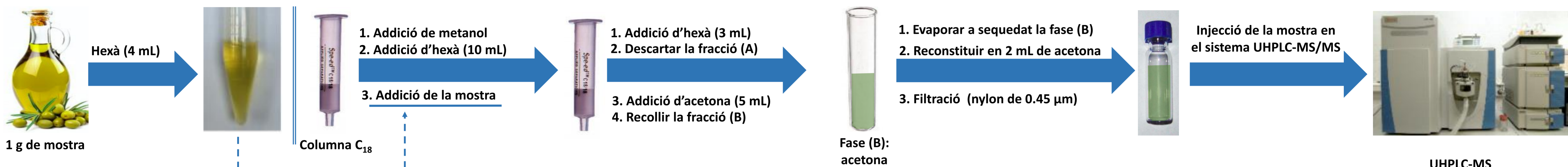
Columna	Accucore C18
Característiques	100 x 2.1 mm, 2,6 µm tamany de partícula

ESPECTROMETRIA DE MASSES

TSQ Quantum Ultra AM (Thermo Fisher Scientific)

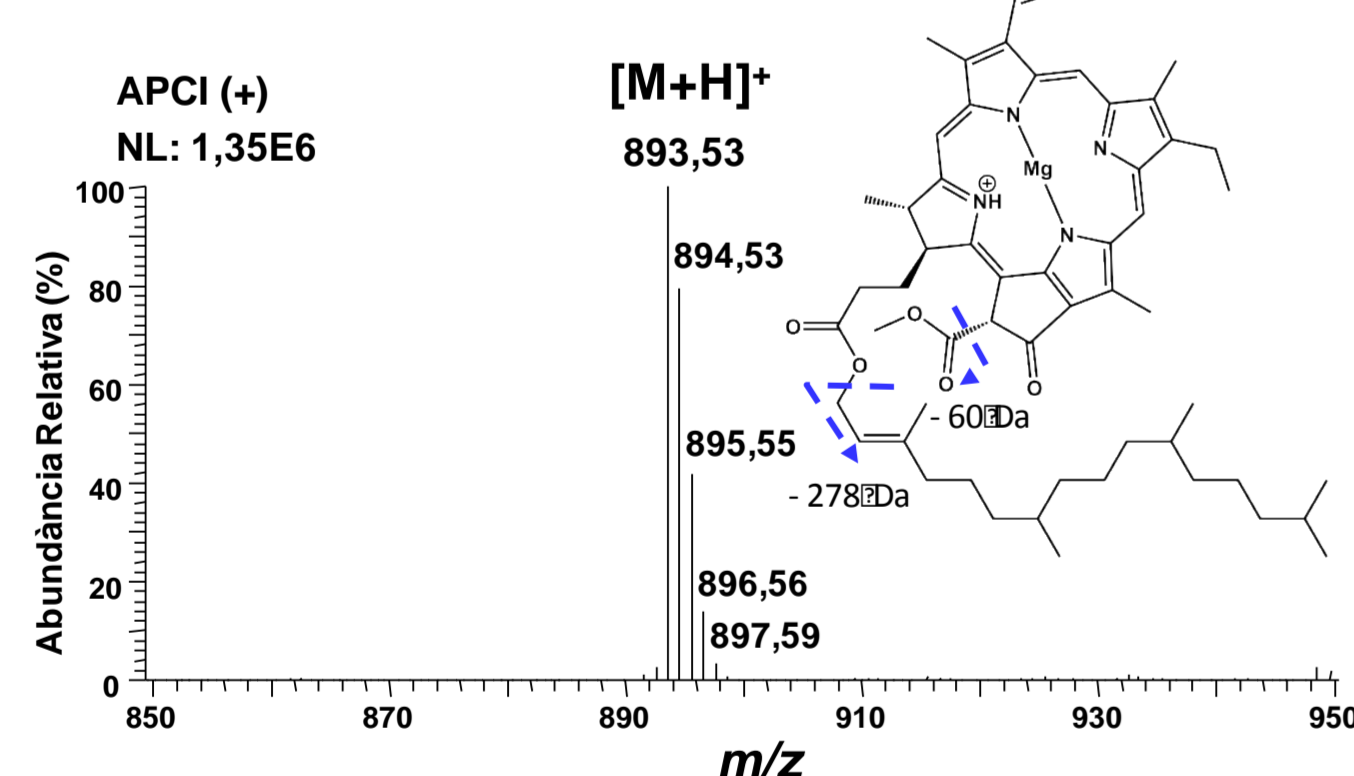
Font d'ionització	Ionització química a pressió atmosfèrica (APCI)
Mode d'ionització	Positiu
Analitzador de masses	Triple-quadrupol (QQQ)
Detector	Multiplicador d'electrons

TRACTAMENT DE LES MOSTRES D'OLI D'OLIVA

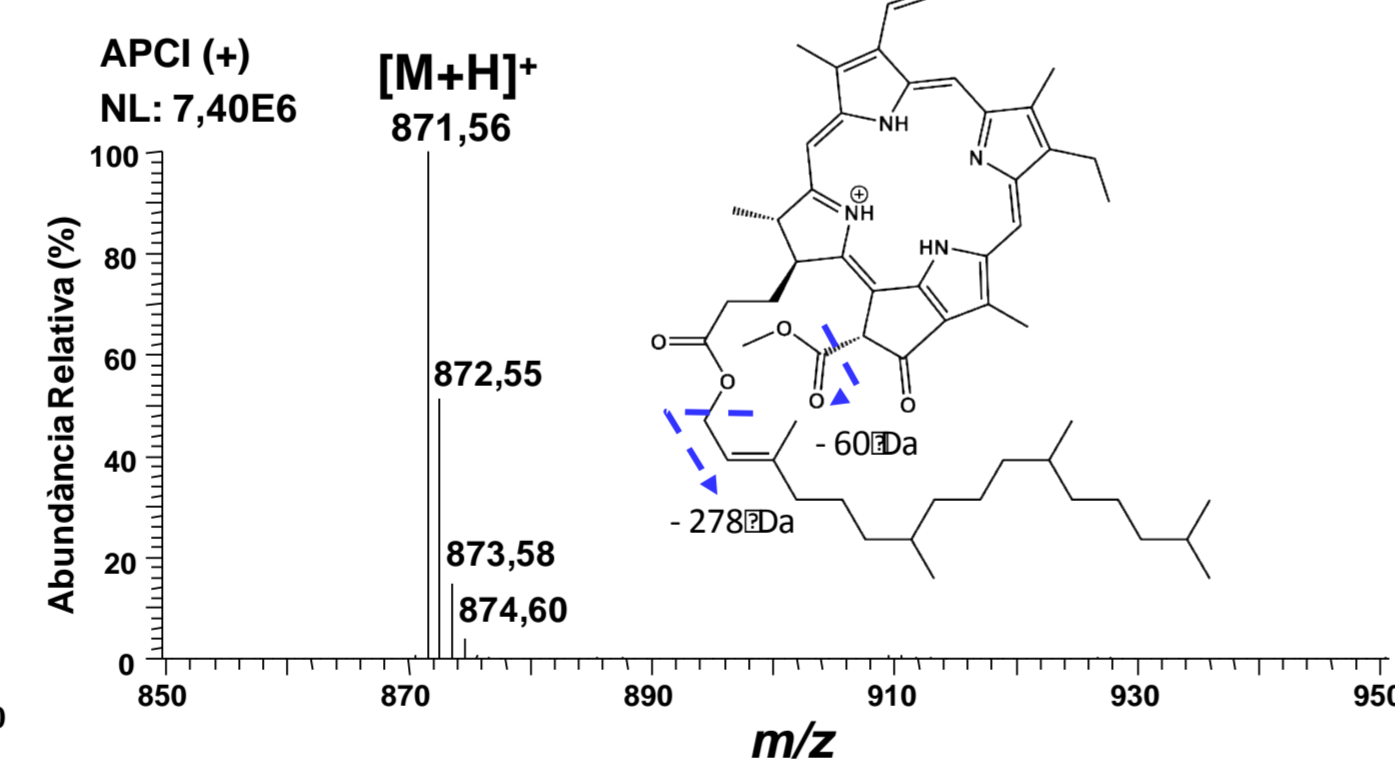


ESPECTROMETRIA DE MASSES

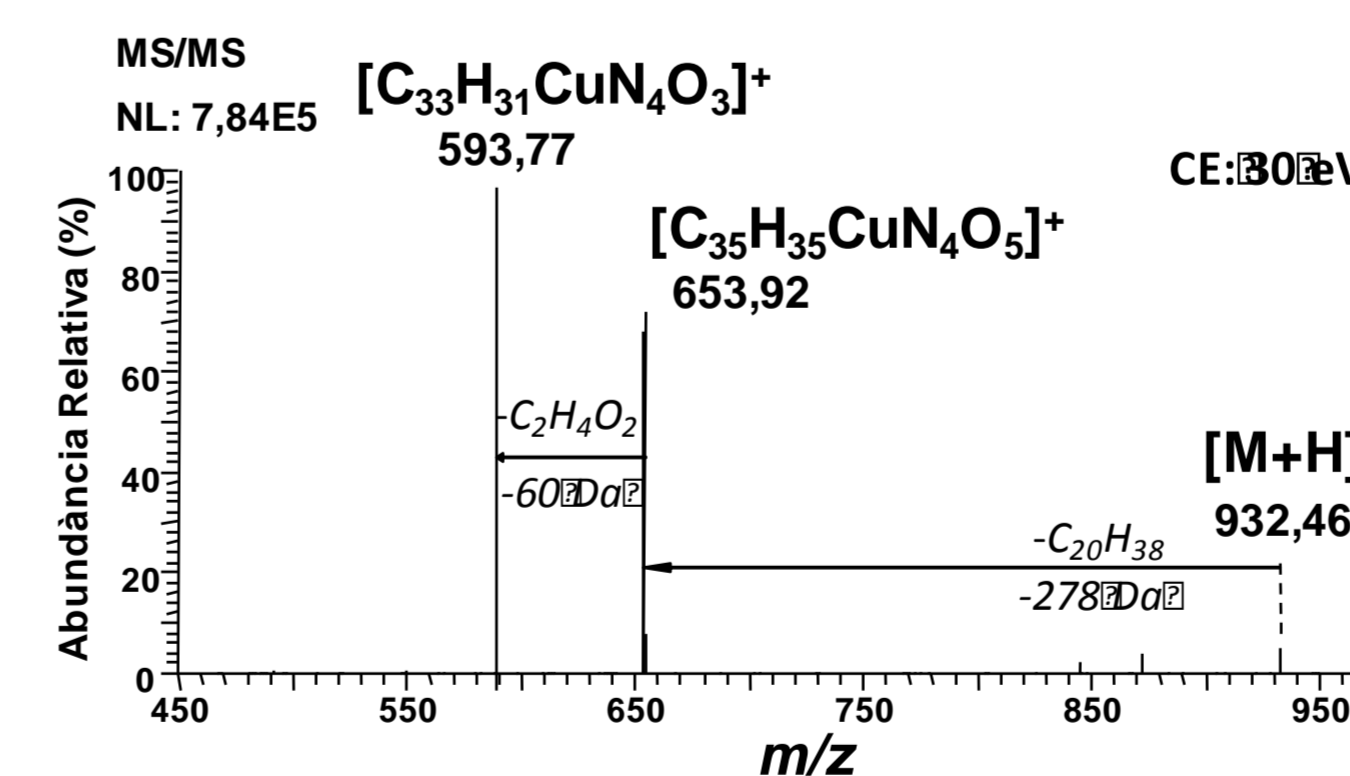
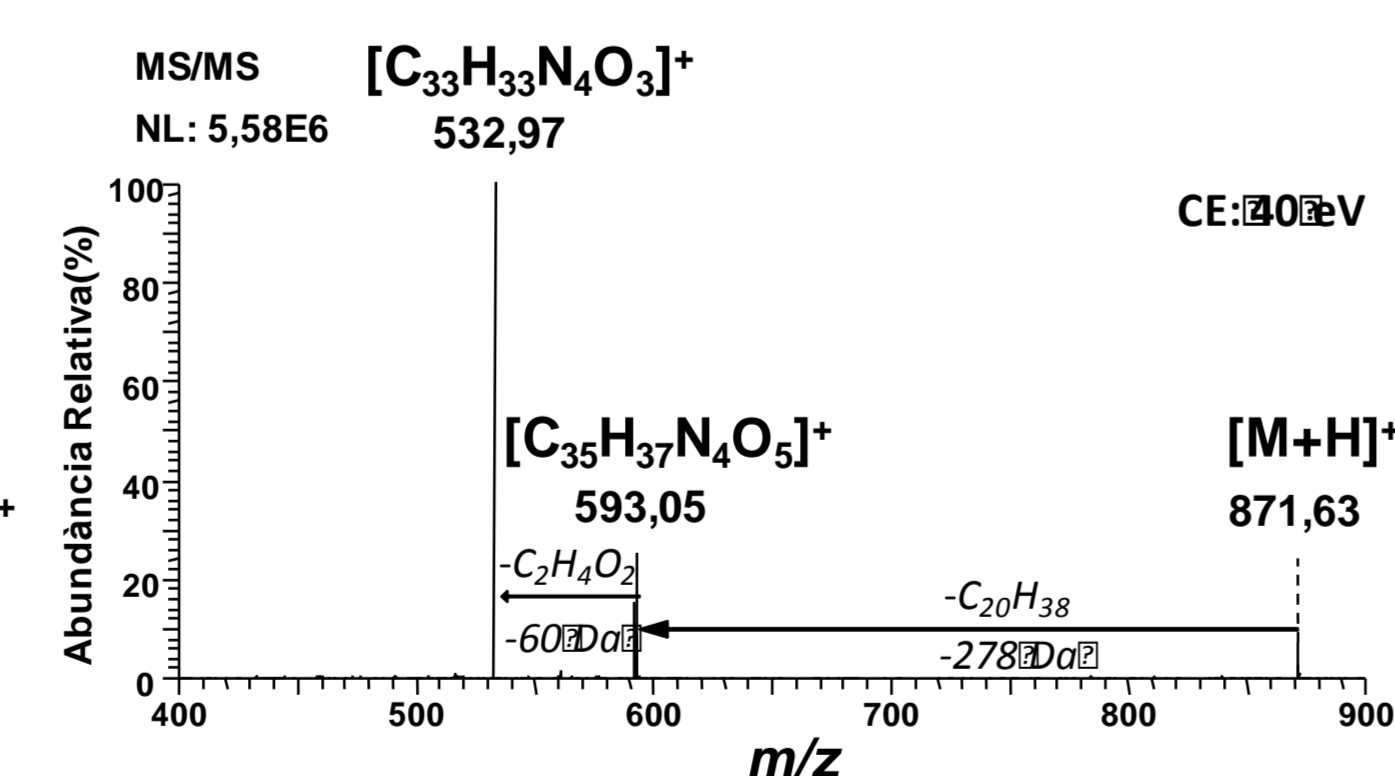
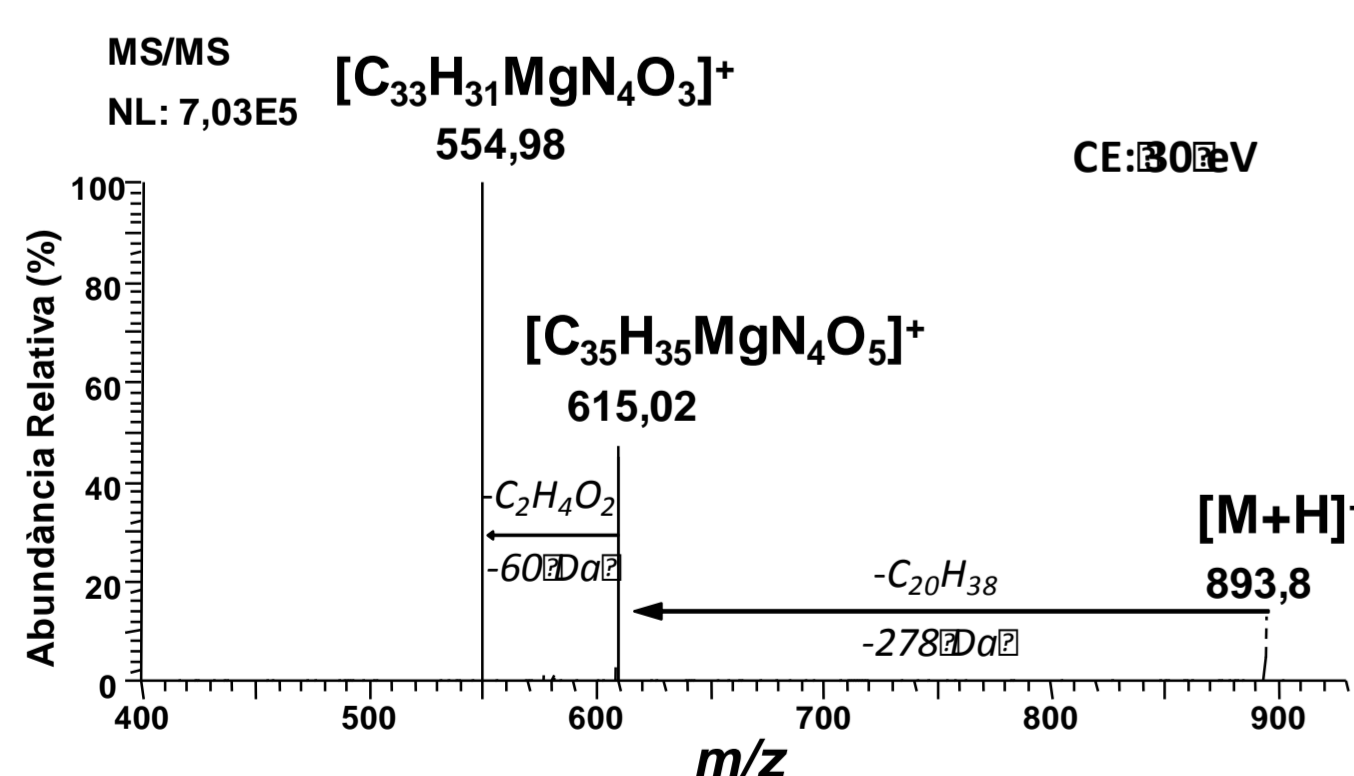
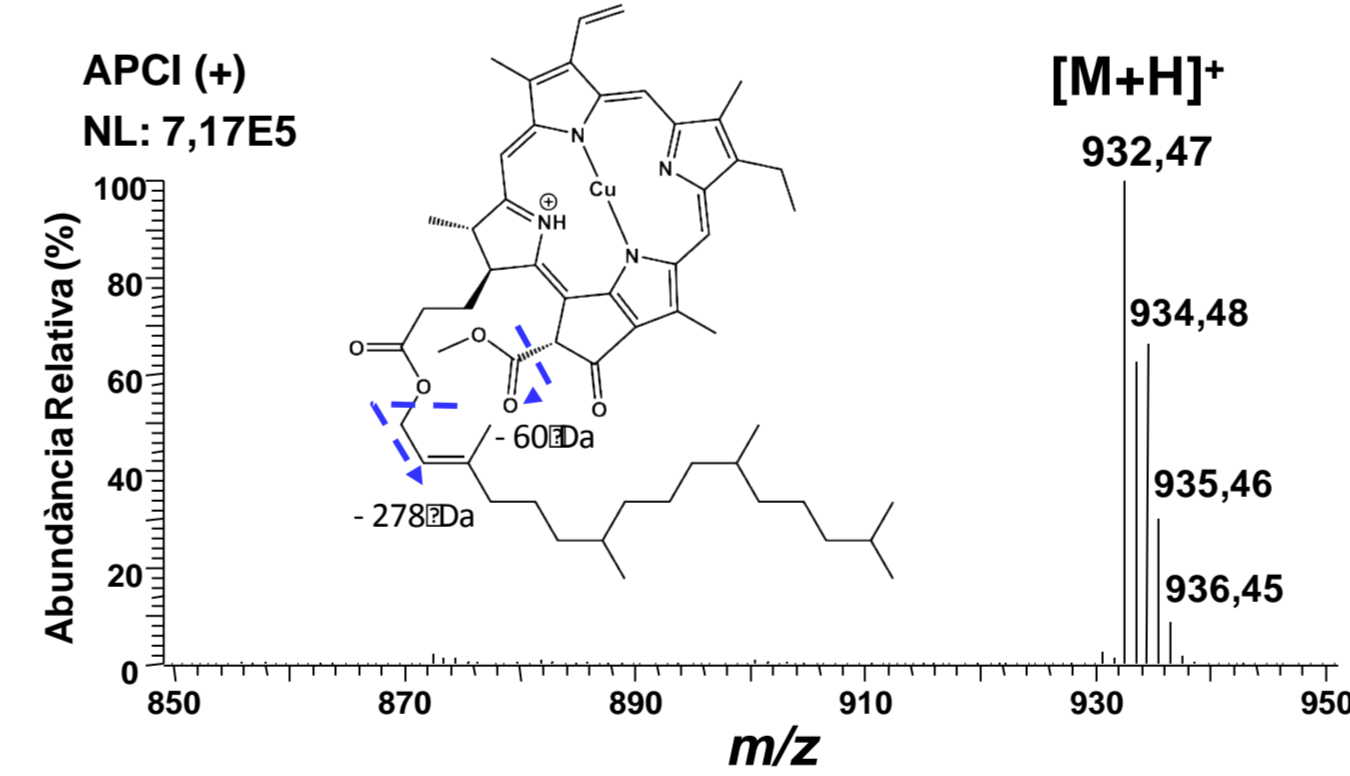
Clorofil·la a



Feofitina a



Cu-Clorofil·la a



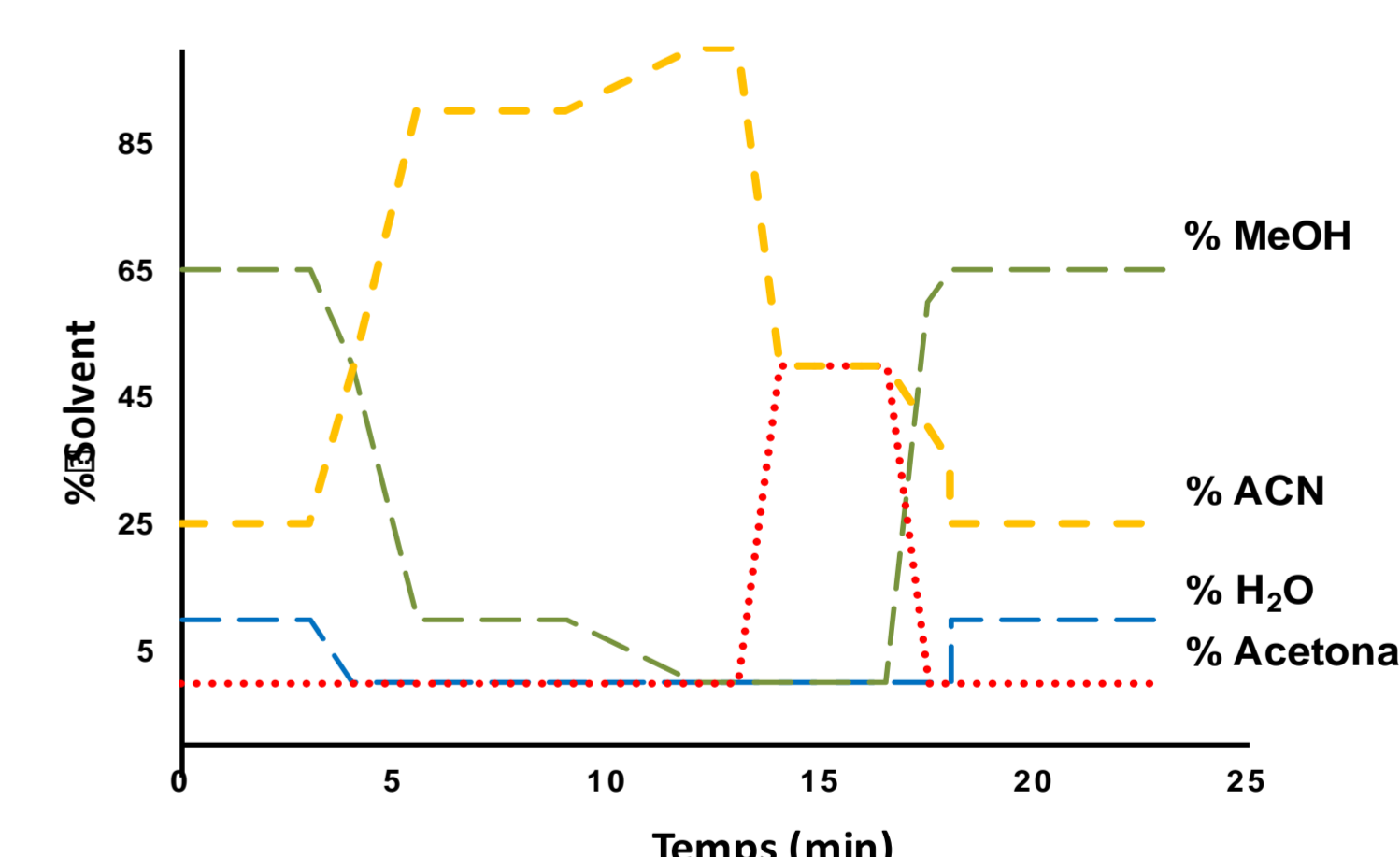
PARÀMETRES D'IONITZACIÓ (APCI)

Corrent de descàrrega	6 µA
Temperatura de vaporitzador	350 °C
Pressió gas nebulitzador	70 a.u.
Pressió gas auxiliar	50 a.u.
Temperatura de capil·lar	300 °C
Potencial tub de lents	136 V

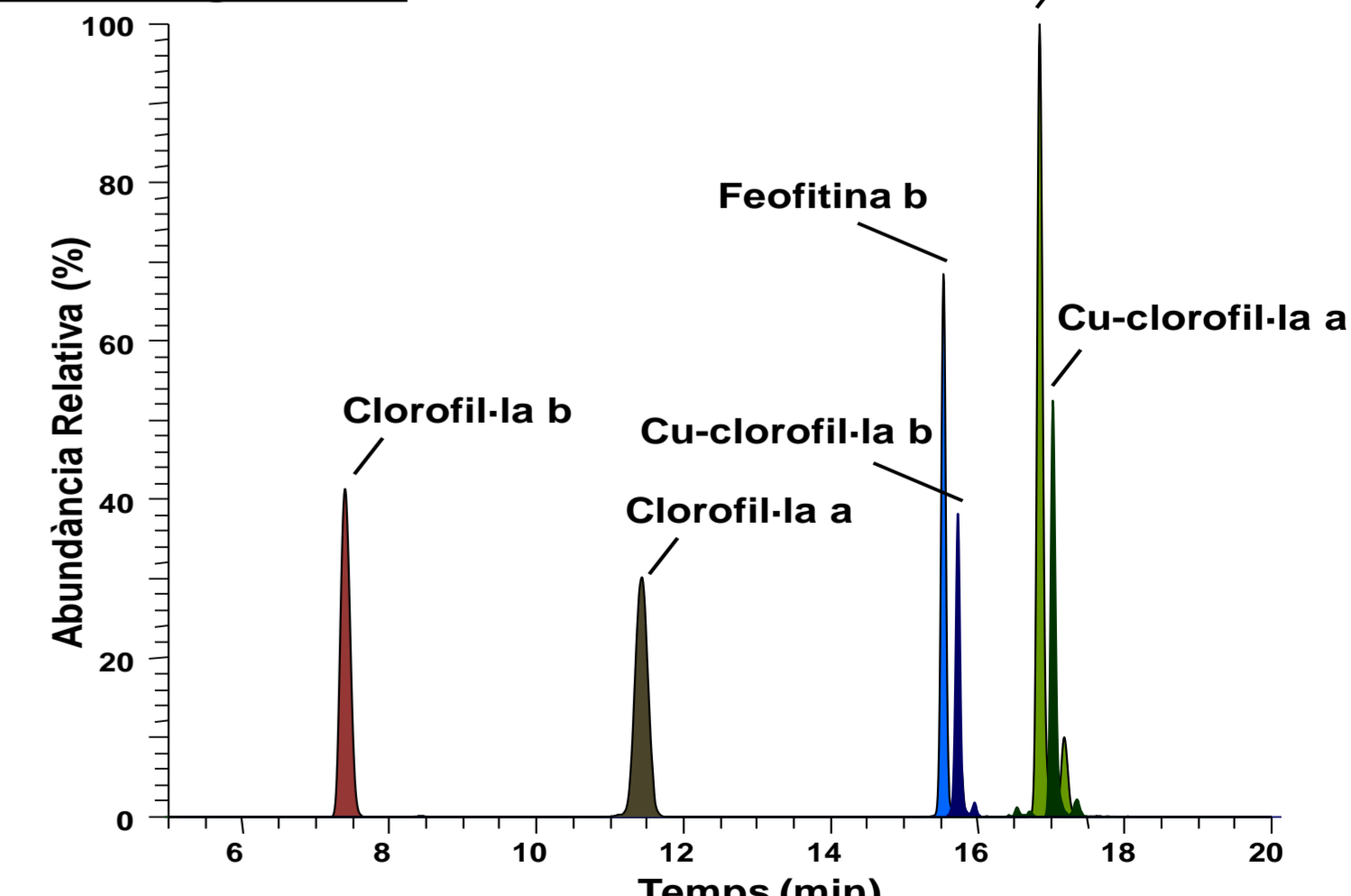
- L'adquisició en *full scan* s'ha dut a terme per monitoritzar els ions generats a la font APCI [M+H]⁺ en tots els casos.
- L'ió més abundant del clúster isotòpic s'ha seleccionat com ió precursor.
- A partir dels espectres MS/MS s'han seleccionat els dos ions producte més característics i abundants.

CROMATOGRAFIA DE LÍQUIDS

Gradient cromatogràfic



Separació cromatogràfica



Ha estat necessari un gradient quaternari per tal d'eluir aquests compostos hidrofòbics. S'ha aplicat un cabal de fase mòbil de 600 µL/min per tal de reduir el temps d'anàlisi.

CONCLUSIONS

- L'obtenció d'estàndards a partir de l'extracció de pigments en espinacs ha permès optimitzar les condicions de treball en cromatografia i en espectrometria de masses.
- La distribució del clúster isotòpic en el *full scan* ha facilitat la identificació de l'anàlit Cu-Clorofil·la utilitzat com a adulterant a la mostra.
- Tots aquests compostos presenten el mateix perfil de fragmentació amb la ruptura característica de la cadena fitil.
- Per a obtenir la separació cromatogràfica dels anàlits ha estat necessària fer servir acetona per la seva elució, treballant així amb una fase mòbil quaternària.

AGRAÏMENTS

REFERÈNCIES

- Riedl, K. M.; Schwartz, S. J. *J. Agric. Food Chem* **2015**, *59*, 11100–11108.

Ane Arrizabalaga agraeix el suport econòmic del Ministeri d'Economia i Competitivitat sota els projectes CTQ2015-63968-C2-1-P i 2014 SGR-539 i també agraeix al Ministeri d'Educació, Cultura i Esport la beca de col·laboració concebuda.